

Contact lens containing a fluorinated telechelic polyether

Patent Number: [US4440918](#)

Publication date: 1984-04-03

Inventor(s): RICE DAVID E [US]; IHLENFELD JAY V [US]

Applicant(s): MINNESOTA MINING & MFG [US]

Requested Patent: [JP58127914](#)

Application Number: US19820340473 19820118

Priority Number (s): US19820340473 19820118

IPC Classification: C08F4/18; G02C7/04

EC Classification: [C08F220/28](#), [C08G65/00B2F](#), [G02B1/04B2](#)

Equivalents: [AR242666](#), [AU1051483](#), [AU559669](#), [BR8300187](#), [DE3364450D](#), [EP0084406](#),
B1, [ES8406937](#), [IL67699](#), [JP1677573C](#), [JP3042446B](#), [MX163719](#),
[NZ203016](#), [SU1614766](#)

Abstract

Ophthalmic devices of telechelic perfluorinated polyethers, and polymers and compositions for making such devices are disclosed. The devices possess improved oxygen permeability.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭58-127914

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 G 02 C 7/04 7174-2H
 C 08 G 18/00 7019-4J
 59/18 6958-4J
 81/00 7445-4J

⑭ 公開 昭和58年(1983)7月30日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 21 頁)

⑮ 有機重合体を含む眼科装置および前記装置に用いられる重合性組成物

⑯ 特 願 昭58-5775
 ⑰ 出 願 昭58(1983)1月17日
 優先権主張 ⑯ 1982年1月18日 ⑯ 米国(US)
 ⑯ 340473
 ⑯ 発明者 デビッド・エルマー・ライス
 アメリカ合衆国ミネソタ州センター
 ト・ポール3エム・センター
 (番地なし)
 ⑯ 発明者 ジエイ・バイニング・イレンフ

エルド
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン
 ト・ポール3エム・センター
 (番地なし)

⑯ 出 願 人 ミネソタ・マイニング・アンド
 ・マニュファクチャリング・
 コンパニー
 アメリカ合衆国ミネソタ州セン
 ト・ポール3エム・センター
 (番地なし)

⑯ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外4名

明細書

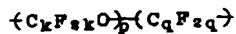
1. 発明の名称

有機重合体を含む眼科装置および前記装置に用いられる重合性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 有機重合体よりなる眼科装置において、前記重合体がペルフルオロオキシアルキレン単位の主鎖、数平均分子量約500と15,000の間、および重合体を形成する少なくとも1種の反応性基を有するテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体から製造されたことを特徴とする、眼科装置。

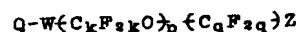
(2) 前記主鎖が数平均分子量約500と15,000の間を有し、かつ式



(式中、pは前記主鎖中のランダムに分布した繰り返し亜単位 $-C_kF_{2k}O-$ の数を表わし、しかも3から200までの整数、qは1から4までの整数、かつqは前記各亜単位 $-C_kF_{2k}O-$ 内で同一または異なるつてもよく、しかも1から4までの整数)

を有することをさらに特徴とする、特許請求の範囲第1項に従う眼科装置。

(3) 前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体が式



(式中、

Qは重合して重合体を形成し得る基または共反応体と反応して重合体を形成し得る基。

Wは2価の連結部分。

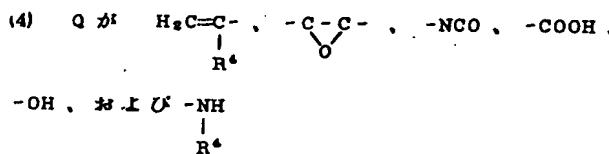
Zは-WQまたはフッ素、

Dは前記単量体中のランダムに分布した繰り返し亜単位 $-C_kF_{2k}O-$ の数を表わし、しかも3から200までの整数。

qは1から4までの整数、かつ

Qは各亜単位 $-C_kF_{2k}O-$ 内で同一または異なるつてもよく、しかも1から4までの整数)

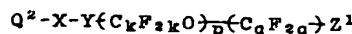
を有することをさらに特徴とする、特許請求の範囲第1項に従う眼科装置。



(式中、 R^4 は水素またはメチル)

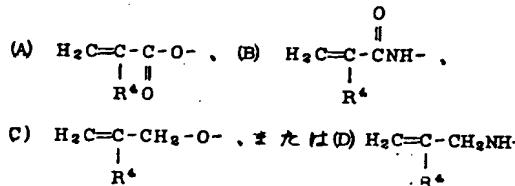
からなる群から選ばれることをさらに特徴とする、特許請求の範囲第3項に従う眼科装置。

(5) 前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体が式



(式中、

Q^2 は



(式中、 R^4 は水素およびメチルから選ばれる)
 から選ばれ、

X は

する低級アルキル基、「 α 」は2から12までの整数、「 β 」は1から12までの整数)

から選ばれ、但し

1) Q^2 は(A)または(B)である場合、

X は(B)、(C)、または(D)から選ばれ、かつ
 Y は(B)、(C)、または(D)から選ばれ、

2) Q^2 が(C)である場合、

(I) X が(B)でありかつY が(C)であるか、または
 (II) X が(C)、(D)、(E)、または(F)から選ばれ、
 かつY が(B)、(C)、または(D)から選ばれ、しかも

3) Q^2 が(D)である場合、

(I) X が(D)であり、しかもY が(C)であるか、
 または

(II) X が(D)および(E)から選ばれ、かつY が(F)、
 (G)、または(H)から選ばれ、しかも

Z^1 は $-\text{OC}_k\text{F}_{2k+1}$ および $\text{Q}^2-\text{X}-\text{Y}$

(式中、 Q^2 、X、Y および α は前記に定義
 された通り)

から選ばれる]

(6) 共有結合、(7) $\langle\text{CH}_2\rangle_n-\text{NHCO}-$
 O

(8) $\langle\text{CH}_2\rangle_n-\text{OCNH}-\text{R}^1-\text{NHCO}-$
 O O

(9) $-\text{CNHR}^2\text{NHCO}-$ 、または(I) $-\text{CO}-$
 O O

(式中、 R^2 は2個から14個までの炭素原子を
 有する2価の脂肪族基、5個から14個までの炭
 素原子を有する2価の5員または6員環状基、お
 よび6個から14個までの炭素原子を有するアリ
 ーレン基から選ばれ、かつ「 α 」は2から12ま
 での整数)

から選ばれ、

Y は

(10) $\langle\text{CH}_2\rangle_n$ 、(11) $\langle\text{CH}_2\rangle_n-\text{OC}-$
 O

(12) $\langle\text{CH}_2\rangle_n-\text{N}-\text{C}-$ 、または(13) $-\text{C}-$
 R^5 O

(式中、 R^5 は1個から4個までの炭素原子を有

する低級アルキル基、「 α 」は2から12までの
 整数、「 β 」は1から12までの整数)

から選ばれ、但し

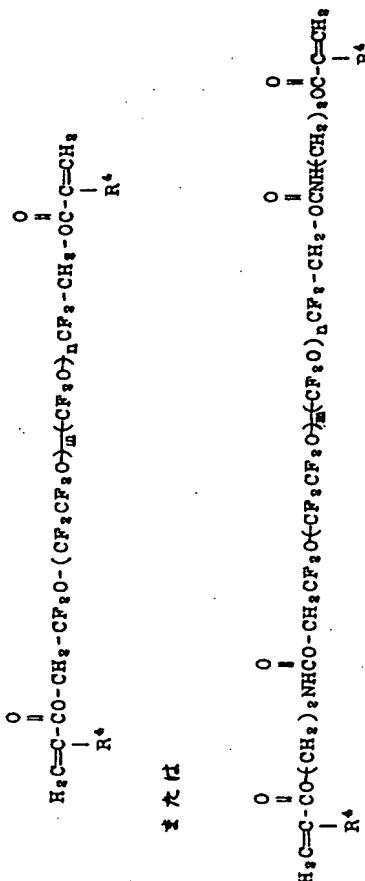
(6) 前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体が式



(式中、 α および β は前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体の主鎖に於ける分子量
 500から15,000までを与える数、かつ α およ
 び β は独立に1から120までの値および7か
 ら120までの和を有し、 α/β の比は0.2/1か
 ら5/1までである)

を有することをさらに特徴とする、特許請求の
 範囲第5項に従う眼科装置。

(7) 前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体が



または

量まで

の重合生成物を含むことをさらに特徴とする、特許請求の範囲第7項に従う眼科装置。

10 I. ペルフルオロオキシアルキレン単位の主鎖および数平均分子量500から15,000までおよび少なくとも1種の重合性エチレン系不飽和基を有するテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体および

II. 前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体と共に重合性の相容性コモノマーを含む重合性組成物において、前記全組成物の少なくとも2重量%が親水性基を有する共重合性エチレン系不飽和コモノマーである。

重合性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はコンタクトレンズのような眼科装置、およびこのような装置に用いるに有用な重合体および組成物を志向している。さらに詳しくは、本発明は、テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体から製造された眼科装置、テレキーリック

から選ばれることをさらに特徴とする、特許請求の範囲第6項に従う眼科装置。

(8) 眼科装置が(I)特許請求の範囲第5項および第7項に従うテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体および(II)前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体と共に重合性の相容性エチレン系不飽和コモノマー2重量%から50重量%までの重合体を含むことをさらに特徴とする、眼科装置。

(9) 前記装置が

- I. 前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体50重量%から88重量%まで、
- II. 前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体と共に重合性のメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、またはメタクリル酸シクロヘキシルから選ばれた第1の単量体10重量%から48重量%まで、および
- III. テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体と共に重合性の親水性基を有するエチレン系不飽和第2の単量体2重量%から10重

クペルフルオロエーテル単量体から製造された若干の重合体およびテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体を含有する組成物を志向している。

本明細書において使用されているように、「テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体」の用語はその主鎖にペルフルオロオキシアルキレン単位を含有ししかも主鎖に慣性導入された反応性基、最も普通には末端基を有する物質を意味する。

視力障害の矯正のためにコンタクトレンズを使用することは既知である。しかしながら、このような装置は多くの人によつて受け入れられてはしない。なぜならば一部には眼がその使用に慣れるようになるには時間がかかることが多い、時にはわずかに短時間使用した後にも生理的に耐えられなくなることが多い、またはこの装置によつて不適当な視力が与えられるためである。従つて、コンタクトレンズ着用者についてのこれらの問題を解決しようとして多くの努力が払われている。

これらの努力には、レンズの設計およびレンズ材料の組成の両者の改良がある。レンズの眼に対する適合を向上させるためのレンズ設計の改良は生理的な不耐性を辛うじて減少させたのみである。レンズ材料の組成物の改良はまた部分的に成功したにすぎない。

初期のコンタクトレンズは、吸水性でない硬質材料のポリメタクリル酸メチル(PMMA)から製造された。PMMAレンズは、着用者に対して多く身体的に大変不快となることが多い。PMMAのレンズは、機械加工が容易であり、しかも光学的な透明性および耐久性がすぐれているが、一部にはレンズの剛さのため、また一部は眼がPMMAの低酸素透過性によって酸素を奪われるようになるために多くの人は生理的に極めて耐えられない。

ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)またはポリ(ビニルピロリドン)のような軟質の吸水性ヒドロゲル材料のレンズは、視力を減少させまたレンズの保全を著しく増加するという性質で刺繍を減少させる。このようなヒドロゲルレン

ズが高水分を含有する場合、このレンズは高酸素透過性を有し、従つて着用は快適である。しかしながら、高水分ヒドロゲルレンズは耐久性が劣り、しかもタンパク質材料の吸着のために濁るようになる傾向を示す。

シリコーンゴムのレンズは成形が容易であり、ヒトの眼の上眼瞼と同様の軟かさおよび高い酸素透過性を有していると言われる。しかしながら、シリコーンゴムのコンタクトレンズは、シリコーンゴムの低熱伝導性のために眼にひりひりする感覚を生じことがある。また、このようなレンズは、時にはレンズの運動を妨げる「吸盤」の様式で角膜上で締まると言われている。このことによつて、レンズの下で有毒な生成物およびくずを捕促させしかも涙がこのくずを洗い流しつつ眼を滑らかにするのを妨げ、それによつて眼の摩耗を生じる。さらに、親油性、親ムコ性かつ本質的に非吸着性のシリコーンゴムはくず、例えばタンパク質、脂質、ムコイドなどを引きつける。

本発明の目的はポリメタクリル酸メチル、シリ

コーンゴム、およびヒドロゲルコンタクトレンズの欠点を持たないコンタクトレンズを提供することである。

本発明はこれらの欠点およびその他を克服する。本発明はコンタクトレンズ、このようなコンタクトレンズを製造するための組成物および重合体を提供する。

本発明のコンタクトレンズは機械的に強じんであるがたわみ性であり、涙の成分の吸収に対して抵抗性であり、しかも酸素を高度に透過する。さらにこれらのコンタクトレンズは、わずかな量、例えば10重量%より少ない水を含有するにもかかわらずこれらの性質を有する。これらのコンタクトレンズはペルフルオロオキシアルキレン単位の主鎖、数平均分子量約500と15,000の間、および重合して重合体を形成し得るかあるいは共反応体と反応して重合体を形成し得る少なくとも1種の基を有する前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体50重量%から88重量%まで、

本発明の眼科装置は前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体および共重合性コモノマー2重量%から50重量%までを含有する組成の光学的に透明の共重合体よりなるのが好ましい。

本発明の眼科装置は、湿润性表面を有し、しかも

a) 重合して重合体を形成し得るかあるいは共反応体と反応して重合体を形成し得る少なくとも1種の基を有する前記テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体50重量%から88重量%まで、

b) 第1の共重合性コモノマーまたは第1の共反応体10重量%から48重量%まで、

c) 親水性基を有する第2の共重合性コモノマー2重量%から10重量%までを含む本発明の組成の共重合体よりなるのが一番好ましい。

本発明の重合体は、前記の組成物の重合によつて得られる生成物を含む。

本発明の眼科装置は、M.F. Refojoらによつて

「パーミアビリティ・オブ・デイソルブド・オキシジエン・スルー・コンタクト・レンジズー1、セルローズ・アセテート・ナチレート」

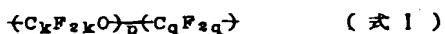
コンタクト・アンド・イントラオキュラ・レンズ・メイカル・ジャーナル、3(4)、27(1977)

「Permeability of Dissolved Oxygen Through Contact Lenses - 1. Cellulose Acetate

Butyrate, Cont. Intraocular Lens Med. J. 3

(4)、27(1977)に記載されたポーラログラフ酸素電極法によつて測定された場合に少なくとも10 Barrer の酸素透過性を示すのが好ましい。本発明の装置は、少なくとも20 Barrer の酸素透過性を有するのが一番好ましく、少なくとも40 Barrer の酸素透過性を有するのが最も好ましい。

本発明の装置は、数平均分子量約500と15,000の間またはそれ以上を有する主鎖を有し、しかも式



(式中、pは前記主鎖中のランダムに分布した繰

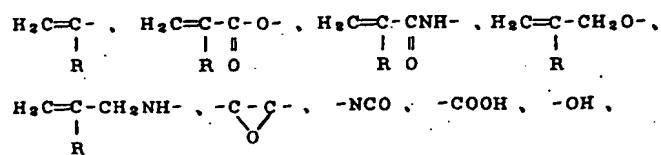
zは-WQまたはフッ素)

を有する。

Qが重合性基の場合、単量体は重合性基官能性1.5から2までの範囲内を有するのが好ましい。Qが反応性基の場合、単量体は反応性基官能性2を有するのが好ましい。

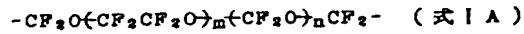
式Iの単量体は、それから製造された重合体と共に、本明細書に参照されている米国特許第3,505,229号、第3,699,145号、第3,766,251号、第3,810,874号、第3,810,875号、第3,814,741号、第3,882,193号および第4,321,404号明細書に開示されている。これらの物質はその主鎖にペルフルオロオキシアルキレン単位を有するという特徴がある。

式IIにおいて有用な反応性基Qの中には、



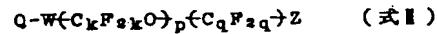
り返し亞単位 $-C_k F_{2k} O-$ の数を表わし、しかも3から200までの整数、qは1から4までの整数、かつkは前記各亞単位 $-C_k F_{2k} O-$ 内で同一または異なるてもよく、しかも1から4までの整数)を有するテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体の重合体を含むのが好ましい。

この主鎖は、式



(式中、mおよびnは主鎖に数平均分子量500から15,000までを与える数であり、しかも独立に1から120までの値を有する)によつて表わされる。さらに、mとnの合計は7から120までであり、しかもm/nの比は0.2/1から5/1までである。

好ましいテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体は式、



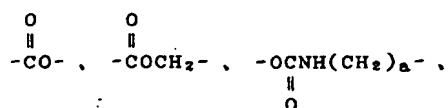
(式中、Qは重合して重合体を形成し得る基または共反応体と反応して重合体を形成し得る基、Wは連結基、かつ

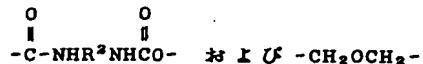
-NR₂、-SR、-S₁R₂R¹、-CN、-OSO₂CF₃、-OCOCl、-OCN、-N(R)CN、-I、-CHO、-CH(OR)₂、-SO₂Cl、-C(OR)=NH、-C(NH₂)=NH、

(式中、Rは水素、低級アルキル(すなわち、C₁からC₄まで)およびアリールから選ばれ、

R¹はハロゲン、-OR、-OCOR、および-CH=CH₂から選ばれ、「g」は0、1、2または3)などがある。

Wは共有結合であつてもよい2価の結合部分である。他の有用なW部分の例としては、

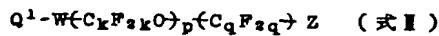




(式中、「 α 」は1から12までの整数、 R^2 は2個から14個までの炭素原子を有する2価の脂肪族基、5個から14個までの炭素原子を有する2価の5員または6員環状基、および6個から14個までの炭素原子を有するアリーレン基から選ばれる。)

がある。反応性基共反応基、および単量体の製造の一層完全な議論が引例に参照されているので、簡潔のために、好ましい単量体のこれ以上の説明は省略する。

一番好ましいテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体は式

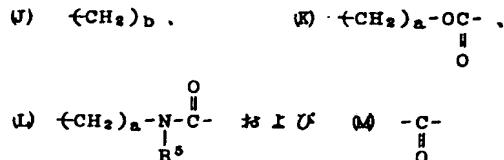


(式中、 Q^1 は $\text{H}_2 \overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} \text{-C-}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} \text{-C-}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、および $\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}} \text{-NH-}$ 、

(式中、 R^4 は水素またはメチル、かつ Z 、 W 、

から選ばれ、

Y は



(式中、 R^5 は1個から4個までの炭素原子を有する低級アルキル基、 R^6 および「 α 」は前記に定義された通り、かつ「 α 」は1から12までの整数)

から選ばれ、

但し、

1) Q^2 が(V)または(VI)である場合、 X は(V)、(VI)、または(VII)から選ばれ、かつ Y は(V)、(VI)、または(VIII)から選ばれ、

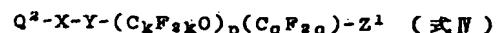
2) Q^2 が(VIII)である場合、

(I) X が(V)でありかつ Y が(VII)であるか、または

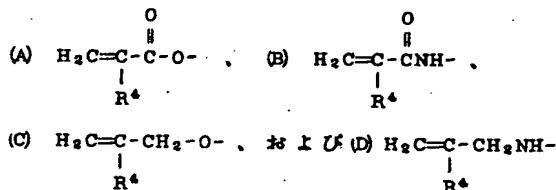
(II) X が(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、または(V)から選ばれ

く、 Y および Z は上記に定義したと同じ)からなる群から選ばれる反応性基)を有する。

式Iの単量体の好ましい亜類はエチレン系不飽和基 Q を用い、しかも式

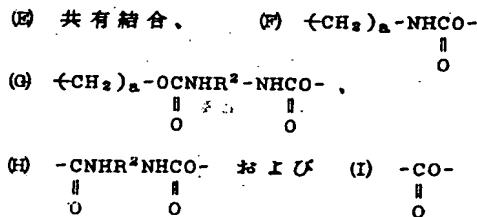


(式中、 Q^2 は



から選ばれ、

X は



れ、かつ Y が(V)、(VI)、または(VII)から選ばれ、しかも

3) Q^2 が(VII)である場合、

(I) X が(V)であり、しかも Y が(VII)であるか、または

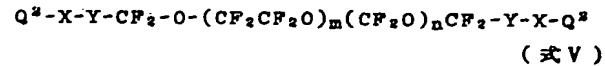
(II) X が(V)および(VII)から選ばれ、かつ Y は(V)、または(VII)から選ばれ、しかも

Z^1 は $-\text{OC}_k F_{2k+1}$ および Q^2-X-Y- (式中 Q^2 、 X 、 Y および Z は前記に定義された通り)

から選ばれる)

によって選ぶことができる。

前記の説明において、下記

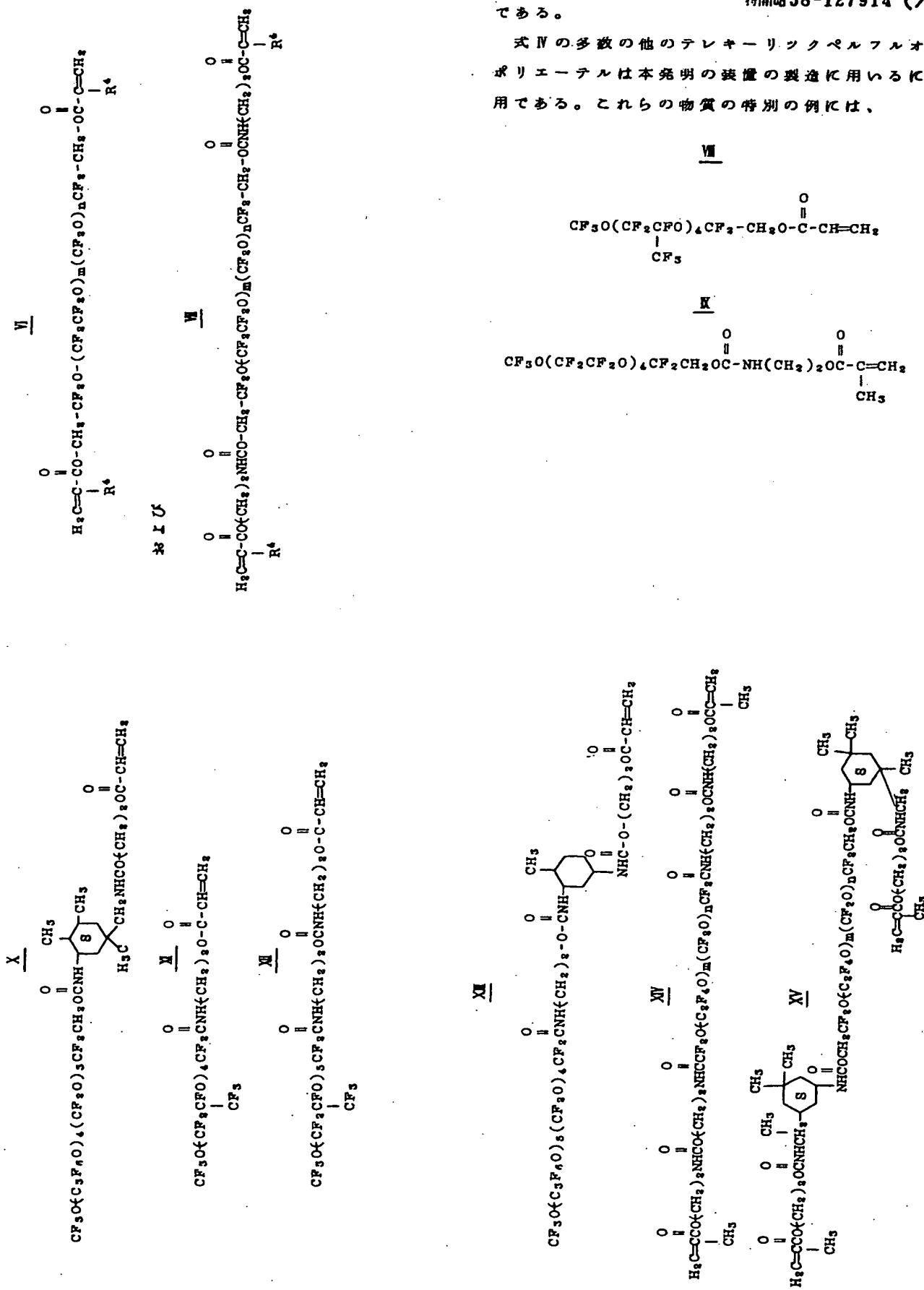


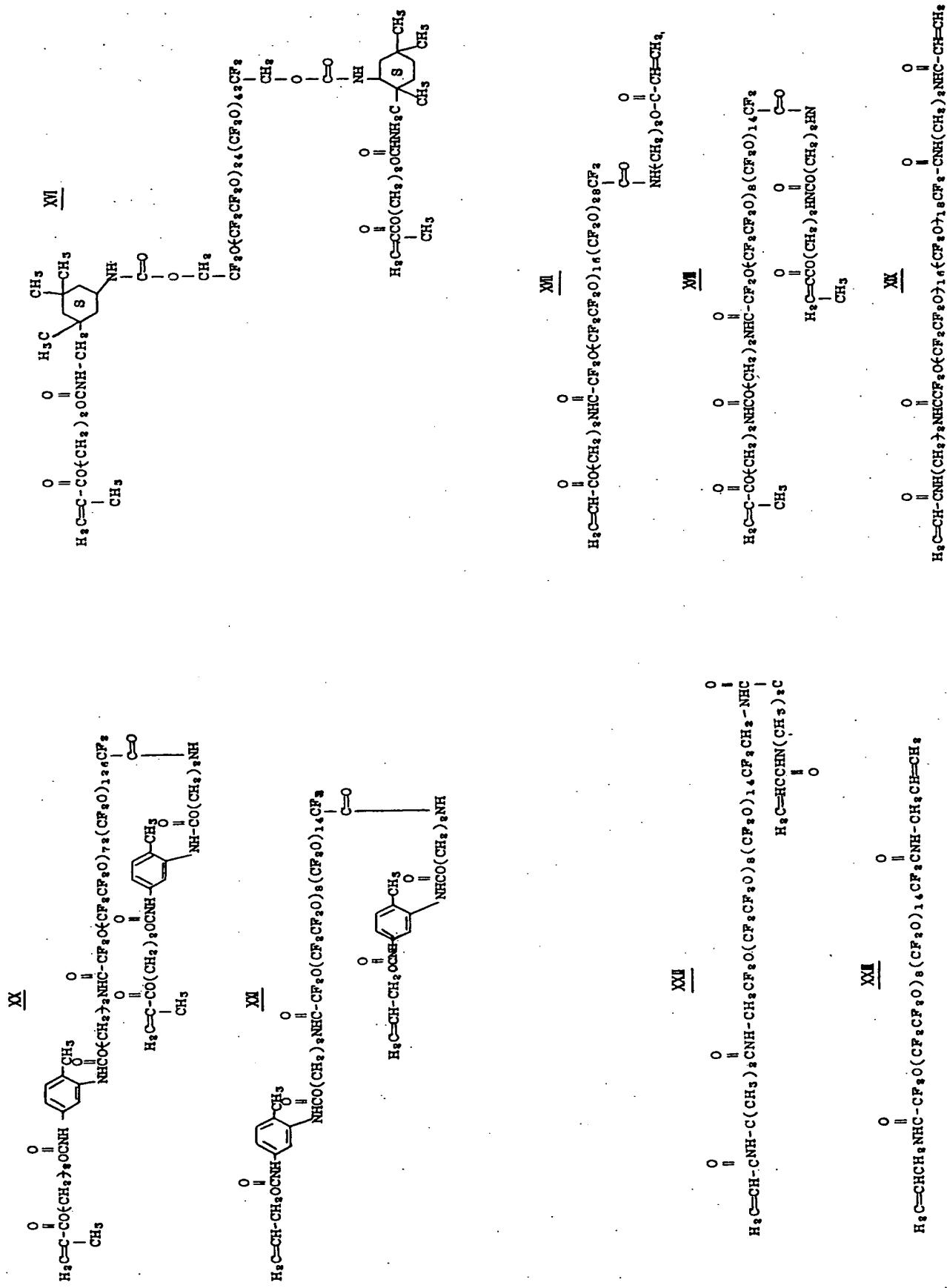
(式中、 \square および \square は式I-Aに定義された通り)は式IIIの単量体の等に好ましい亜類を示す。

式IIIのテレキーリックペルフルオロポリエーテルの特別の例は

である。

式IVの多數の他のテレキーリックペルフルオロポリエーテルは本発明の装置の製造に用いるに有用である。これらの物質の特別の例には、

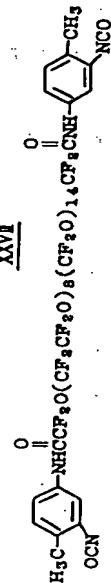
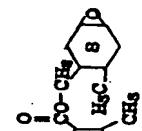
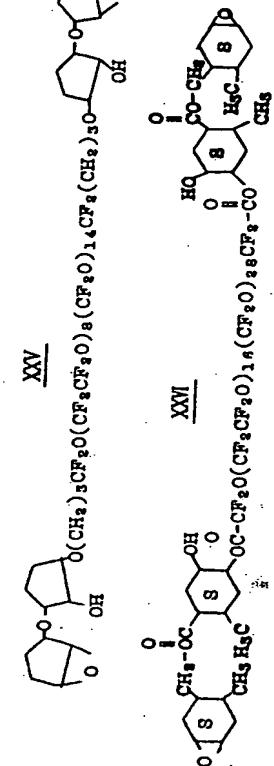
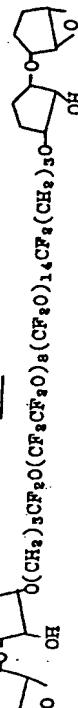
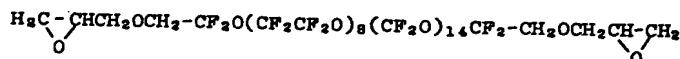




がある。

エチレン系不飽和テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体に加えて、式Ⅱの他の単量体は本発明において用いるに有用である。これらの単量体の特別の例には、

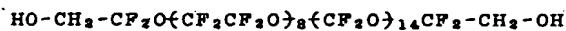
XXIV



がある。

式Ⅱの有用なテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体のさらに他の例としては、エポキシド官能性（例えば、化合物XXIVからXXVIまで）またはイソシアナート官能性（例えば、化合物XXVIIおよびXXVIII）を含有する単量体と

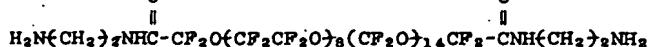
XXX



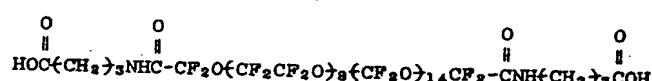
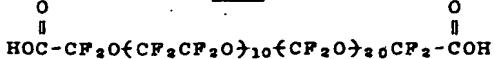
XXX



XXXI



XXXII



の反応生成物がある。

本発明の装置の製造に利用されるエチレン系不飽和テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体（すなわち式IVおよびVのもの）は、重合の前に相容性の共重合性コモノマーと組み合わせるのが好ましい。使用するコモノマーの量はテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体とコモノマーと一緒にした重量の好ましくは少なくとも2重量%、一層好ましくは約2重量%から50重量%までを構成する。最も好ましくは、コモノマーはテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体およびコモノマーと一緒にした重量の約10重量%から40重量%までを構成する。

種々のこののようなコモノマーはこの共重合に有用であり、しかも重合性エチレン系不飽和基を有するという特徴がある。代表例としては、アクリル酸メチルおよびアクリル酸エチル、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸エチル、メタクリル酸シクロヘキシル、2-クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、およびメタクリル酸

ール、ジメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレートおよびイソシアヌル酸および2-トリアシンのポリアクリレートおよびポリメタクリレートエステル（例えばトリス（2-アクリロイルオキシエチル）-イソシアヌレート [Sartomer社、ペンシルバニア州ウエスト・チエスター所在] から「SR R-368」として入手できる）および1,3,5-トリ（2-メタクリロキシエチル）-イソシアヌレートがある。

快適かつ良好な視力を与えるために湿润性はコンタクトレンズが有すべき非常に重要な特性である。湿润性は多くの方法で向上できる（すなわち、水接触角を約70°より小さくする）。例えば、式IVまたはVの単量体は、例えばヒドロキシ、カルボキシ、カルボンアミド、スルホニル、およびスルホンアミド基のような親水性基を有する共重合性エチレン系不飽和単量体、重合混合物全重量の約2重量部から10重量部までと重合できる。有用な水溶性エチレン系不飽和単量体としてはアクリ

2,2,2-トリフルオロエチル、メタクリル酸2-シアノエチル、アクリル酸2-（ヨ-メチルカルバモイルオキシ）エチルおよびメタクリル酸2-（ヨ-メチルカルバモイルオキシ）エチル、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、メタクリロイルオキシプロピルトリス（トリメチルシリル）シロキサン、およびメタクリロイルオキシメチル-ベンタメチルジシロキサンおよびこれらの物質の2種またはそれ以上の混合物がある。特に好ましいコモノマーとしてはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルがある。

種々の他の成分は、特別の性質を増強するかまたは提供するために重合混合物に含有してもよい。例えば、本発明の装置の寸法安定性は重合混合物100重量部に対して多官能性単量体約0.5重量部から25重量部までを含有することによって増強できる。有用な多官能性単量体の代表例としてはエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコ

リル酸-2-ヒドロキシエチルおよびメタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシプロピル、アクリル酸5-ヒドロキシペンチル、アクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピルおよびメタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、ヨ-ビニル-2-ピロリドン、アクリル酸2-カルボキシエチル、メタクリル酸2-カルボンアミドエチル、メタクリル酸2-スルホエチル、アクリル酸2-スルホアミドエチル、ビニルスルホン酸およびこれらの混合物がある。

本発明の装置の湿润性を向上するもう1つの技術には、米国特許第3,940,207号明細書の開示により約0.5分から10分まで低圧（例えば0.01 Torrから5 Torrまで）において装置の表面をグロー放電の作用に供することが含まれる。この技術は、テレキーリック単量体の何れかから製造された本発明の装置の湿润性を向上するために使用できる。

本発明による特に好ましい組成物は、

- (a) 式IVまたはVの単量体50重量%から88重量%まで(好ましくは67重量%から83重量%まで)、
- (b) 前記式IVまたはVの単量体と共重合性のエチレン系不飽和単量体10重量%から48重量%まで(好ましくは15重量%から28重量%まで)および
- (c) 式IVまたはVの単量体と共重合性の親水性基を有するエチレン系不飽和単量体2重量%から10重量%まで(好ましくは2重量%から8重量%まで)よりなる。

式IVまたはVの単量体はポリ(ペルフルオロオキシアルキレン)アルカノールまたはポリ(ペルフルオロオキシアルキレン)ジオールまたはポリ(ペルフルオロオキシアルキレン)アミドアルカノールまたはポリ(ペルフルオロオキシアルキレン)ジアミドアルカノールまたは相当するアミノまたはジアミノ化合物とアクリル酸またはメタクリル酸のヘロゲン化物無水物、または低級アルキルエステルの反応またはアクリル酸イソシアナト

アルキルまたはメタクリル酸イソシアナトアルキルの反応、または有機ジイソシアナート1モルとアクリル酸ヒドロキシアルキルまたはメタクリル酸ヒドロキシアルキル1モルの反応生成物の反応によつて製造できる。これらの単量体はまた、ヘロゲン化ポリ(ペルフルオロオキシアルキレン)-カルボニルまたはヘロゲン化ポリ(ペルフルオロオキシアルキレン)-ジカルボニルとアリルアミンのようなアルキレンアミンの反応によつても製造できる。

式IVおよびVの単量体の重合はエチレン系不飽和単量体の重合において従来用いられる活性化エネルギーを適用すると遊離基を発生する開始剤を用いることによつて行うことができる。遊離基開始剤の中には、有機過酸化物および有機ヒドロペルオキシドのような従来の熱活性化された開始剤がある。このような開始剤の代表例としては過酸化ベンゾイル、過安息香酸tert-ブチル、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、アビス(イソブチロニトリル)

などがある。一般に熱開始剤約0.1重量%から5重量%までを用いる。

また、光開始剤を用いて重合を開始してもよい。このような開始剤は既知であり、しかも例えば重合技術においてカルバート(Calvert)およびピツ(Pitts)による「ホトケミストリー(Photochemistry)」の第2章、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ(1966)に記載されている。好ましい開始剤は組成物が照射された場合に重合を容易にする光開始剤である。このような開始剤の代表例には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルおよび α -メチル-ベンゾインのようなアシロインおよびその誘導体、ベンジルおよびジアセチルのようなジケトン、アセトフェノン、 α,α,α -トリクロロアセトフェノン、 α,α,α -トリプロモアセトフェノン、 α,α -ジエトキシアセトフェノン(DEAP)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパン、 α -ニト

ロ- α,α,α -トリプロモアセトフェノン、ベンゾフェノンおよび p,p' -テトラメチルジアミノベンゾフェノンのようなケトン、ベンジル-(α -エトキシカルボニル)- α -モノオキシムのような α -アシルオキシムエステル、ベンゾフェノン/ N -メチルジエタノールアミン、ベンゾフェノン/トリプチルアミンおよびベンゾフェノン/ α ヒドロケトンのようなケトン/アミンの組合せ、およびベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールおよび2,5-ジクロロベンジルジメチルケタールのようなベンジルケタールがある。通常、光開始剤は全オリゴマー組成物の約0.01重量%から5重量%までの範囲にある量で用いられる。この量が0.01重量%より少ない場合は、光重合速度は極めて遅くなる。若しも光開始剤を5重量%より過剰に用いる場合は、相当してすぐれた効果は認められない。重合性組成物において、光開始剤約0.25重量%から1.0重量%までを用いるのが好ましい。

重合は、従来の方法で大量に行うことができる。

活性化エネルギーが紫外線の場合、照射は代表的には約0℃から50℃までの温度において0.5分から5時間までまたはそれ以上行われる。紫外線照射に統いて、組成物は50℃から100℃までに加熱されて重合を完了してもよい。

活性化エネルギーが熱のみの場合、重合は通常約40℃から140℃までの温度において約5時間から50時間まで行われる。重合は、またいくつの工程で行うことができる。すなわち、第1工程で組成物を40℃から60℃までにおいて約5時間から25時間まで加熱してもよく、次いで第2工程においてこの組成物を50℃から100℃までにおいて5時間から25時間まで加熱してもよい。もちろん、重合条件はこのような温度および時間条件に限定されずまた開始エネルギーとして紫外線または熱の使用にも限定されないと理解されたい。

式IVおよびVのもの以外のテレキーリングポリペルフルオロポリエーテル単量体もまた既知の技術によつても重合できる。

加熱することによつて重合できる。エポキシ化合物の重合の議論はリー(Le)およびネビル(Neville)による「ハンドブック・オブ・エポキシ・レジンズ(Handbook of Epoxy Resins)」、マグローヒル・ブックス・カンパニー、ニューヨーク所在(1967)に見ることができる。

Q¹基がエポキシ基である単量体の重合を行うために活性化放射線を用いる場合、放射線にさらした場合にルイス酸を放出する光開始剤を用いるのが有利である。適当な光開始剤は、例えば米国特許第3,835,003号明細書に記載されたようなアリールジアゾニウム塩米国特許第4,026,705号明細書に記載された芳香族ヘロニウム塩のようなアリールヘロニウム塩および米国特許第4,058,400号および第4,058,401号明細書に記載された芳香族スルホニウム塩のようなVI族元素の芳香族オニウム塩を含むヘロゲン含有錯体陰イオンのアリーロニウム塩である。適当なアリーロニウム塩の例としては、テトラフルオロホウ酸2-クロロベンゼンジアゾニウム、ヘキ

例えば、式Iの単量体の反応性基Q¹がエポキシド基(例えば化合物XXIVからXXVIまで)である場合、重合は熱的にまたは活性化放射線によるかの何れかで行うことができる。適当な熱重合触媒または開始剤には、ブレンステッド酸およびルイス酸、例えば塩化アルミニウム、塩化亜鉛、五フッ化アンチモン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メタンなどのような酸硬化剤、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素-アミン付加物、五塩化アンチモン-アニリン付加物、のようなルイス酸付加物、ジブチルスズ-ジアセテートなどのようなアルキルカルボキシズ化合物、リン酸のような無機酸、ジエタノールアミン、ベンジルジメチルアミンおよびトリエチルアミンのようなルイス塩基がある。一般に、触媒1重量%から5重量%までを用いる。触媒の多くは発熱反応を与え、しかも外部加熱なしに数時間で完全に硬化する。触媒の他の多く、特にアミン付加物は何か月の貯蔵に安定であるが次いで250℃までの温度において数分から数時間まで

サフルオロアンチモン酸-ニトロベンゼンジアゾニウム、ヘキサクロロリン酸2,5-ジエトキシ-4-(p-トリルチオ)ベンゼンジアゾニウム、ヘキサフルオロヒ酸4,4'-ジメチルジフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸ジフェニルヨードニウム、テトラフルオロホウ酸4,4'-ビフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルスルホニウム、テトラフルオロホウ酸フェナシルテトラメチレンスルホニウム、ヘキサクロロリン酸トリフェニルセレノニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸4-フェニルチオ-フェニルジフェニルスルホニウムがある。

Q¹がエポキシ基である式Iのテレキーリングポリペルフルオロポリエーテル単量体と共重合性の単量体には、単量体状エポキシ化合物および重合体型のエポキシドがあり、しかも脂肪族、環状脂肪族または複素環式であり得る。これらの物質は、

一般に分子当たり少なくとも1個の重合性エポキシ基を有するがしかし多數のエポキシ基を有するものもある。多數の適當な共重合性低分子量および高分子量モノおよびポリエポキシ基含有化合物は多くの他の特許明細書中で米国特許第4,219,377号明細書の第3欄および第4欄に挙げられている。

式Ⅲの単量体の反応性基 q^1 がイソシアナート基(例えば化合物XXIVおよびXXV)である場合、三量化触媒の存在下にイソシアナート基を三量化してポリイソシアヌレートを生成することによって重合体が製造される。この反応に対する多くの三量化触媒は既知であり、例えばジエイ・エフ・ソーンダーズ(J.H.Saunders)およびケイ・シー・フリッシュ(K.O.Frisch)による「ポリウレタンズ・ケミストリー・アンド・テクノロジー」(Polyurethanes:Chemistry and Technology)、第1部、インターナイエンス・パブリッシューズ、ニューヨーク所在(1962)を参照されたい。好ましい触媒は、米国特許第3,715,337号明細書〔アレン(Allen)らに開示されているト

リチオカーボネートである。

q^1 がイソシアナート基である式Ⅲのテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体と共三量化できるイソシアナートとしては、ウレタン化学において既知の脂肪族、芳香族および複素環式イソシアナートがある。例としては、フェニルイソシアナート、トリレンジイソシアナートおよび1,3,5-ベンゼントリイソシアナートのようなモノおよびポリイソシアナートがある。

好ましいジイソシアナートの例としては、2,4-トリレンジイソシアナート、3,5,5-トリメチル-1-イソシアナト-3-イソシアナト-メチルシクロヘキサン(またイソホロンジイソシアナートとも呼ばれ、Veba-Chemie AGにより「IPDI」の商標の下に販売されている)、デュポンにより「Hylene」WSの商標の下に販売されているメチレンビス-(4-シクロヘキシルイソシアナート)、ヘキサメチレンジイソシアナートおよび1,3-ジ(イソシアナトエチル)ヒダントインがある。他の適當なジイソシアナートは多く

の他のものの中で米国特許第3,641,199号、第3,700,643号および第3,931,117号明細書に記載されている。また、使用するイソシアナートの量はイソシアナート末端テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体およびイソシアナートと一緒にした重量の50%より少量を与えることないと理解されたい。

式Ⅲの q^1 および z が共に反応性基である場合、本発明の装置を製造できる重合体は反応性基 q^1 に好意的なく(すなわち反応性)の2個またはそれ以上の基を有する共反応体との反応によって製造できる。 q^1 および z がイソシアナート基-NCOである場合、本発明の装置の製造に使用できる重合体はヒドロキシル、アミノ、チオールおよびカルボキシル当量約2500まで、好ましくは約200から1250までを有するポリオール、ポリアミン、ポリチオールおよびポリカルボン酸のようなポリ求核化合物との反応によって製造できる。形成される重合体はそれぞれポリウレタン、ポリ尿素、ポリチオ尿素およびポリアミンである。

使用できる低分子量ポリ求核化合物の代表例には水、アルキレングリコール、(例えば1,1-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサンジオール、ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1,18-ジヒドロキシオクタデカン、3-クロロ-1,2-プロパンジオール)、ポリヒドロキシアルカン(例えばグリセリン、トリメチロール-エタン、ペンタエリトリトル、ソルビトル)およびN,N-ビス(ヒドロキシエチル)ベンズアミド、2-ブチニ-1,4-ジオール、4,4'-ビス(ヒドロキシメチル)ジフェニルスルホン、ひまし油のような他のポリヒドロキシ化合物、化合物XXIXおよびXXXなどのペルフルオロポリエーテルジオールおよび相当するアミノおよびチオール化合物がある。使用できるポリカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、 α -、 β -、および γ -フタル酸などがある。

有用な一層高分子量のポリ求核化合物の代表例

は、ジオールについては分子量5000およびトリオールについては分子量7500、好ましくはジオールについては分子量400から2500までおよびトリオールについては分子量500から3750までに相当する当量2500までを有し、しかもポリエチレングリコールおよびトリオールおよびポリプロピレングリコールおよびトリオールのようなポリアルキレングリコールおよびトリオール、種々の分子量のポリ-テトラメチレングリコール、アクリル酸ヒドロキシプロピルおよびアクリル酸ヒドロキシエチルおよびメタクリル酸ヒドロキシプロピルおよびメタクリル酸ヒドロキシエチルと他のアクリレートエステル、ハロゲン化ビニルまたはステレンのような他の遊離基重合性单量体の共重合体、酢酸ビニル共重合体の加水分解または部分加水分解によって形成されたペンダント水酸基を含む共重合体、ペンダント水酸基を含むポリビニルアセタール樹脂、ヒドロキシエチル化およびヒドロキシプロピル化セルロースのような変性セルロース重合体ヒドロキシ末端ポリエ

ステルおよびヒドロキシ末端ポリアセトン、ヒドロキシ末端ポリアルカジエンおよび相当するアミノおよびチオール化合物がある。

イソシアナート当量についてポリヒドロキシ化合物約0.9当量から1.1当量までを用いる。必要ではないが、当業界に既知のように反応用触媒をポリ求核化合物およびイソシアナート-ペルフルオロポリエーテルと一緒にした重量の約0.01重量%から1.0重量%までを加えるのが有利なことが多い。

式ⅢのQ¹およびZが共にエポキシ基である場合、重合体は共反応体、すなわち当業界に既知のエポキシ硬化剤（例えばリーおよびネビルによる「ハンドブック・オブ・エポキシ・レジンズ」マグローヒル・ブック・カンパニー、ニューヨーク所在（1967）を参照されたい）との反応によって製造できる。硬化剤の例としては、ヘキサメチレンジアミン、メタンジアミン、ヨーキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、ビペラジン、およびメラミンのような第一および第二ポリアミ

ン、。-フタル酸および無水物、コハク酸および無水物、ナド酸無水物およびポリセバシン酸ポリ無水物のようなカルボン酸および無水物、エチレングリコール、ブチレングリコール、ジエタノールアミン、グリセリン、およびテトラオキシエチレングリコールのようなポリオールがある。反応は、一般にペルフルオロポリエーテルジエポキシドと硬化剤の当量の混合物を50℃から200℃までの温度において0.5時間から5時間までエポキシ基の消失まで加熱することによって行われる。通常、当業界に既知のルイス酸または第三アミンのような触媒を用いて反応を促進することが望ましい。

式ⅢのQ¹およびZが、化合物XXIXおよびXXXに例示されたような水酸基または化合物XXIVに例示されたようなアミノ基の場合、重合体は、当業界に既知のように、水酸基またはアミノ基と反応性の2個またはそれ以上の官能基を有する共反応体と反応させて共有結合を形成することによって製造できる。このような共反応体には

ポリイソシアナート、ポリカルボン酸（それらの無水物、酸ハロゲン化物、および揮発性アルコールとのエステルを含む）、ヘキサメトキシメチルメラミン、および化合物XXXIおよびXXXIIのようなペルフルオロポリエーテルジカルボン酸がある。

式ⅢのQ¹およびZが共にカルボキシルまたはアミノ基、そのハロゲン化物誘導体または化合物XXXIIに例示されるような低分子量アルカノールとの反応によって形成されたエステルの場合、重合体は当業界に既知のようにポリイソシアナート、ポリオール、ポリアミンと反応させてポリウレタン、ポリエステル、およびポリアミドを形成することによって製造できる。

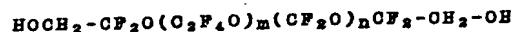
本発明の装置は、重合される物質を所望の形状の型に装入し、次いでその中に重合を起こさせることによって製造できる。所望の最終形状を有する装置はこの方法で得ることができる。得られた装置は所望ならば当業界に既知の技術を用いて機械加工および（または）研磨できる。

あるいは、本発明の装置はテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体を複数、プロックまたはシートに重合し、次いでこれから装置を切断することによって提供できる。この技術は、重合生成物がペルフルオロポリエーテル単量体と共重合性の相容性コモノマー少なくとも約30重量%を含有する場合には有用である。単量体の官能性が許す場合、射出成形または他の成形操作によって装置を成形できる熱可塑性重合体が得られる。

本発明は、下記の代表的例によつてさらに説明される。特記しない限り温度はすべて換算度で与えられ、しかも部はすべて重量で与えられる。

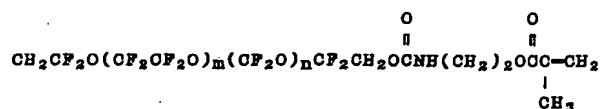
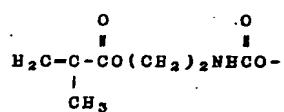
例 1

式

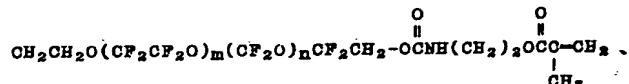
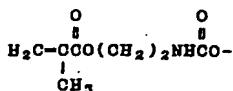


およびヒドロキシル当量約1050を有するヒドロキシル末端テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体を、米国特許第3,810,874号明細書例8に記載の操作によつて製造した。250mgのびんにこのヒドロキシル末端物質222g、メタクリル酸2-イソシアナートエチル3.20g、およびシブチルスズジラウレート0.14gを投入した。このびんにふたをし、次いで20時間機械的振とう機上で振とうし、この第1時間にゆるやかな発熱が認められた。振とう後、滴つた反応生成物からとつた赤外スペクトルにはイソシアナートの消失が認められた。この混合物を1,1,2-トリクロロ-2,2,1-トリフルオロエタン(フレオン-113)400mlに溶解し次いで

脱次水100mlをもつてそれぞれ3回洗浄した。洗浄された物質からフレオンをストリッピングし、残留物を分液漏斗中でE.C.-75(3Mカンパニーから入手できる過フッ化銀状エーテル)500mlをもつて振とうし、次いでさらに分離が起らなくなるまで2日の期間にわたつて下層を周期的に抜き出した。上層から溶媒を除いて、NMRにより本質的に式



(式中、m/nは約0.6、nは約8.0)を有する純テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体と同定された透明な油(n_{D}^{25} 1.3337)214gを得た。下層から溶媒を除いて、NMRにより



未反応 $HOCH_2-CF_2O(C_2F_4O)_m(CF_2O)_nCF_2-CH_2-OH$ 、およびペルフルオロオキシアルキレン主鎖を有する非官能性物質と同定された滴つた油(n_{D}^{25} 1.3230)37gを得た。

例 2

マグネチックスターラーおよびストップコックを備えた25ccの丸底フラスコに例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテルジメタクリレート単量体9.8g、メタクリル酸メチル0.2gおよび、 α -ジエトキシアセトフェノン0.05gを投入した。この混合物を搅拌して、溶液とし、次いでフラスコを液体窒素中に浸せきして冷凍した。このフラスコを1Torrの圧力で5分排気した。次いでストップコックを閉めて、フラスコを放置して室温に加温した。このテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体から溶存酸素を除くために、この深蒸/解凍操作を全部で3回行つた。次

いで、このフラスコを窒素を充てんしたグローブパックにうつし、次いで内容物の1部を注射器によつて紫外線透過性コンタクトレンズ型に挿入した。このレンズ型に挿入後、型をグローブパックから取り出し、垂直の位置につり下げ、次いで18cm離れた位置のR8太陽燈からの放射にさらした。5分後、レンズ型を180°回転し、照射をさらに55分続けた。この型を開放し、次いで重合体状レンズを取り出した。このレンズはたわみ性で、透明であり、屈折率 n_D^{23} 1.355を有し、さきに開示されたように測定して酸素透過率115 Barrerを有した。

例 3

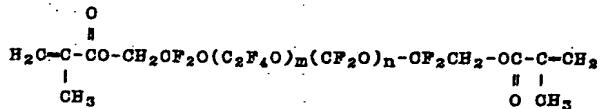
テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体10タを用いメタクリル酸メチルを用いずに例2を繰り返した。得られたコンタクトレンズはたわみ性、透明で、しかも n_D^{23} 1.344および酸素透過率125 Barrerを有した。

例 4

例に示されたと同じ式およびヒドロキシル当量

ノン0.5重量%を含有し、次いで例2に記載のよう脱酸素した。この脱酸素した混合物を注射器をもつて窒素充てんしたグローブパック内の個々のシート型にうつした。このシート型は、内側にはく離面として備えられている厚さ100マイクロメートルのポリ(エチレングリコール-テレフタレート)によつて被覆された2枚のガラス板(各1.5cm×1.5cm)からなつていた。このガラス板を、一面に注射器を通して挿入できかつ気泡を逃がす小さい流路を有する2層の黒色ビニル絶縁テープ(全厚375μm)によつて間隔を置いて配置した。型に挿入後、型を締め合わせて垂直の位置につり下げ次いで18cm離れた位置のR8太陽燈からの放射にさらした。5分後に、型を180°回転し、次いで照射をさらに55分続けた。得られた透明の成形された重合体は下記の性質

400を有するヒドロキシ末端テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体を、米国特許第3,810,874号明細書例8に記載の操作により製造した。この物質を用いて、式



(式中、 m 対 n の比は0.6、 m は約3、 n は約5)を有するテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体を製造した。単量体は、米国特許第3,810,874号明細書例15に記載された操作により、ヒドロキシ末端ペルフルオロポリエーテルと塩化メタクリルの反応によつて製造した。

例3の単量体から例2の操作によつて製造したコンタクトレンズは透明、若干剛く、 n_D^{23} 1.360および酸素透過率47 Barrerを有した。

例 5

例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体とメタクリル酸メチル(MMA)の一連の混合物を製造して、 α -ジエトキシアセトフェ

フッ化重合体 対MMAの 重量比	n_D^{23a}	引張 強さ ^b kg/cm^2	モジュラス ^b kg/cm^2	伸び ^b %	O ₂ 透過率 ^c (Barrer)
8.0/2.0	1.38	169	2,960	45	60
7.0/3.0	1.40	201	5,780	55	30
5.0/5.0	1.43	254	9,860	45	10

(a) ASTM D-542により測定。

(b) ASTM D-882により測定。

(c) 前記のReffojoらにより測定。

を有することが分かつた。

例 6

例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体7.0タ、メタクリル酸メチル3.0タ、およびジイソプロピルペルオキシジカルボネート0.02タの混合物を混合し、次いで例2の操作により脱酸素した。この混合物を窒素充てんしたグローブパック内のガラスパイアル(内径14mm×長さ50mm)に移した。このパイアルにふたをして、丸中ににおいて30℃で24時間加熱し次いで50℃においてさらに24時間加熱した。得られ

た透明な直合体せんはショアード硬度50を有し、しかも従来の手段によりコンタクトレンズに機械加工された。

例 7

例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体5.0タ、メタクリル酸メチル5.0タおよびジイソプロピルペルオキシジカーボネート0.02タの混合物を用いて例6を繰り返した。得られた透明なせんは従来の手段で容易にコンタクトレンズに機械加工された。

例 8

例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体とメタクリル酸メチル(MMA)の混合物から製造された例5の成形直合体の湿润性は、成形面を低圧(400 m Torr)においてヘリウム中の60HzACグロー放電プラズマにさらすことによつて向上した。表面処理前後の凹着滴水接触角を(Rane - Hart, Inc. からのA-100型のNRL接触角ゴニオメーターを用いて)測定した。

フッ化直合体 対MMAの 直量比	表面処理前		表面処理後	
	の水接触角	の水接触角	の水接触角	の水接触角
80/20	87.5°		69°	
70/30	78°		56°	
50/50	83°		49°	

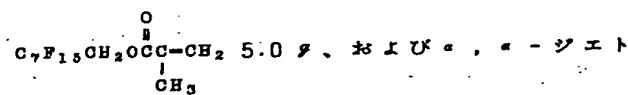
これらのデータは、テレキーリックペルフルオロポリエーテル直合体を含有する要量の表面湿润性を向上するためにグロー放電処理が有用であることを示している。

例 9

例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体7.0タ、メタクリル酸メチル3.0タ、メタクリル酸ヒドロキシエチル0.8タ、および、 α -ジエトキシ-アセトフェノン0.06タの混合物を例5の操作によつて直合した。この直合体の向上した湿润性は、5日間この直合体を水に浸した後に水接触角を測定することによつて示された。メタクリル酸ヒドロキシエチルを含有しない同様の直合体は78°の値を有することが分かつた。

例 10

例5の操作により、例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体5.0タ、



キシアセトフェノン0.05タの混合物から直合体を製造した。得られた透明な直合体は酸素透過率5.3 Barrerおよび η_{D}^{25} 1.356を有していることが分かり、コンタクトレンズとして使用するに適していた。

例 11

例5の方法により、例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体7.0タ、 α -ビニルビロリドン2.0タ、メタクリル酸メチル1.0タおよび、 α -ジエトキシアセトフェノン0.05タの混合物を直合した。得られた光学的に透明のたわみ性直合体は、下記の性質を有することが分かつた。引張り強さ-105 N/cm²、モジュラス-1060 N/cm²、伸び-41%、 η_{D}^{25} -1.403、H₂O接触角-24°および酸素透過率

3.6 Barrer。

例 12

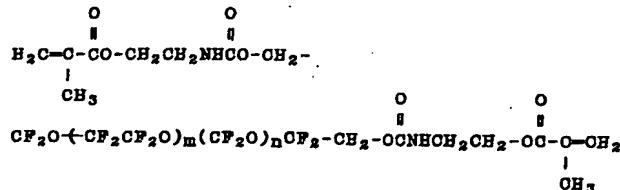
例2の方法により、例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体8.0タ、塩化ビニリデン2.0タ、 α -ジエトキシアセトフェノン0.05タの混合物からレンズを製造した。得られたコンタクトレンズはたわみ性でありしかも透明で酸素透過率140 Barrerおよび η_{D}^{25} 1.385を有した。

例 13

例5に記載の操作により、例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体8.0タ、メタクリル酸2.0タ、および α -ジエトキシアセトフェノン0.05タの混合物を直合した。得られた透明な直合体は引張り強さ235 N/cm²、伸び46%、酸素透過率73 Barrerおよび η_{D}^{25} 1.389を有し、かつコンタクトレンズとして用いるに適していた。

例 14

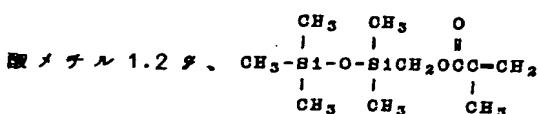
例5の操作により、構造



(式中、 m/n は約0.7、 n は約1.5、 n は約2.1、かつペルフルオロポリエーテルの式量は40.00)を有するテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体7.0タ、メタクリル酸メチル3.0タ、2,2-ジエトキシアセトフェノン0.05タの混合物を重合した。 n_D^{25} 1.394、引張強さ150 kg/cm^2 、伸び7.8%、モジュラス3320 kg/cm^2 および酸素透過率9.6 Barrerおよび n_D^{25} 1.404を有した。

例 1.5

例4の操作により、例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体4.8タ、メタクリル



例 1.7

例5の7.0/3.0共重合体フィルムについて、液タンパク質の吸着を下記のように評価した。水浴液各1.0mlについて下記の成分

8.4タ	塩化ナトリウム
0.08タ	塩化カルシウム
1.38タ	リン酸ナトリウム(pH 7.4)
0.075タ	グルタミン酸
1.7タ	リゾチーム
3.9タ	アルブミン
1.05タ	ガムマグロブリン

を含有するシミニュレートした液液を製造した。

各タンパク質5%を3H-N-スクシンイミジルプロピオネート100μCiと混合し次いでこの反応混合物を0℃において1時間貯蔵することによって放射性タンパク質を製造した。タンパク質に共に結合していないN-スクシンイミジルプロピオネートはゲル透過程クロマトグラフィーによってタンパク質から分離された。

3種の液液を製造した。各液は放射性の1種の

(Sylkem 21、ダウコーニングの商標) 1.2タ、および、2,2-ジエトキシアセトフェノン0.04タの混合物を重合した。光学的に透明なシートが得られ、この重合体は引張強さ150 kg/cm^2 、伸び7.8%、および酸素透過率9.6 Barrerおよび n_D^{25} 1.404を有した。

例 1.6

例2に記載の凍結/解凍技術により、例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体7.27タ、メタクリル酸メチル2.19タ、メタクリル酸ヒドロキシエチル0.54タおよび、2,2-ジエトキシアセトフェノン0.05タの混合物を重合用に製造した。フラスコを窒素充てんグローブパックに移して、内容物の1部を、注射器によつてコンタクトレンズ型に装入した。この型の材料は紫外線に対して適当に透明であり、從つてこの混合物を低強度の紫外線照射の下で1時間重合させた。得られたレンズは透明、たわみ性で気泡がなく、しかも酸素透過率4.8 Barrerおよび n_D^{25} 1.395を有した。

みのタンパク質成分を有し、他の2種のタンパク質成分は放射性でなかつた。

ポリメタクリル酸ヒドロキシエチル(pHEMA)シートおよび7.0/3.0共重合体の試料を0.4 cm^2 片に切断し、次いで塩水(塩化ナトリウム8.3タ/水1.0ml)中で平衡された。

重合体試料は個々に、それぞれ液液0.4mlを含有する別々のバイアルに入れた。脂質混合物2.0ml部分を水性層の上面に重層した。脂質混合物の組成は下記

ステアリン酸ブチル	0.23%
オレイン酸コレステリル	0.16%
パルミチン酸コレステリル	0.16%
トリパルミチン	0.04%
セチルアルコール	0.03%
オレイン酸	0.1%
レシチン	0.16%

のようであつた。

このバイアルを37℃に保たれた水浴中の振とう器に入れた。重合体試料を1日浸した。この期

間の終りに、重合体試料を試料パイアルから取り出し次いで塩水をもつてすすぎ洗いした。この重合体材料をシンチレーションパイアルに入れ、次いでトリチウム含量をカウントした。この操作を用いて、重合体材料上に沈積したタンパク質の量を求め、下記

第2表

タンパク質	タンパク質mg/重合体cm ²	
	70/30共重合体	pHEMA
アルブミン	0.90	3.5
ガンマグロブリン	0.30	2.5
リゾチーム	0.48	3.0

のようであつた。

これらのデータから、70/30共重合体に吸着されたタンパク質の量は HEMA に吸着されたタンパク質の量より非常に少なかつた。

例 18

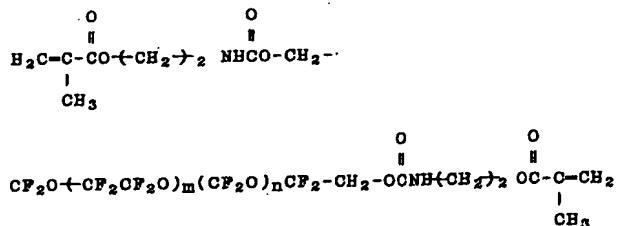
例2の凍結/解凍技術によつて、例1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体7.27g、メタクリル酸メチル2.19g、メタクリル酸

テレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体を、例1に記載のようメタクリル酸2-イソシアナトエチルと $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{-CO})\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の反応に
 CF_3

よつて製造した。単離された透明な油は n_D^{25} 1.3449を有した。この同一性は NMR によつて確立された。

例 20

(a) 式



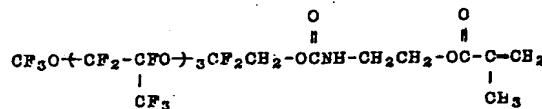
(式中、m/nは0.6、mは8.3、かつnは13.9)

を有するテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体6.0g、(b)式

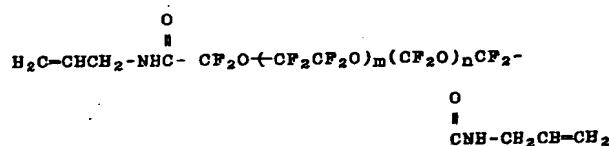
メチル2-ヒドロキシエチル0.54g、および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン0.05gの混合物を重合用に製造した。次いで、この組成物を、例5に記載のフィルムに重合した。このフィルムの引張強さは140kg/cm²、伸び41%、弾性率4015kg/cm²、および n_D^{25} 1.410であつた。このフィルムは光学的に透明であり、水接触角47°および酸素透過率45 Barrer であつた。

例 19

例5に記載の操作により、式



を有するテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体4.8gおよび(1)、(2)ジエトキシアセトフェノン0.03gの混合物を重合した。得られた透明フィルムは酸素透過率1.17 Barrer、 n_D^{25} 1.365、引張強さ23.5kg/cm²、および伸び65%を有し、しかも光学用途に適していた。



(式中、m/nは0.6、mは8.3、かつnは13.9)

を有する単量体3.0g、(c)メタクリル酸メチル3.0gおよび(d)、(2)ジエトキシアセトフェノン0.25gを含有するように混合物を製造した。

この混合物を、例4に記載の操作により重合した。引張強さ135kg/cm²および酸素透過率63 Barrer を有する光学的に透明なフィルムを得た。

前記第1のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体は、例1に記載の操作により、前記の式

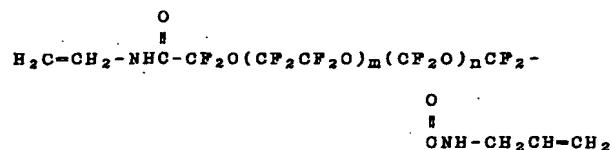
(式中nは8.3)

のヒドロキシル末端ペルフルオロポリエーテルとメタクリル酸2-イソシアナトエチルの反応によつて製造された。2種のテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体の第2のものは米国特許

第3,810,874号明細書の例1に記載の操作により、アリルアミンと式



を有するペルフルオロポリエーテルジカルボン酸のメチルエステルの反応によつて製造し、この製造はまた米国特許第3,810,874号明細書に教示されている。得られたジアリルアミドは式

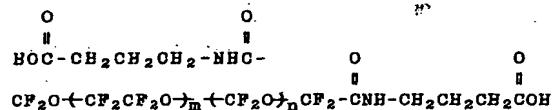


(式中、 m/n は0.6、 m は8.3、かつ n は13.9)

を有した。

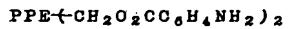
例 2 1

式



グリコールポレート(7タ)と2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(2タ)のナトリウム塩(2タ)の混合物を15分120°Cに加熱することによつて製造)0.1タの混合物を型に注入し、次いで100°Cにおいて16時間加熱した。得られた光学的に透明の重合体は引張強さ24.6kg/cm²および伸び180%を有し、しかも光学的用途に適していた。

例 2 3



(米国特許第3,810,874号明細書の例11によつて製造)24タ、シクロヘキサントリイソシアナート0.4タ、およびヘキサメチレンジイソシアナート1.6タの混合物を、均質になるまで室温においてビーカー中で搅拌した。次いでこの混合物を型に移し、次いで80°Cにおいて3日間加熱した。得られた光学的に透明な、たわみ性の重合体フィルム下記の性質

引張強さ: 82.2kg/cm²

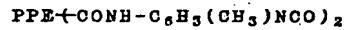
伸び: 280%

(当量1200を有し、しかも米国特許第3,810,874号明細書の例27の操作により製造された)

を有するテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体25タとエボキシノボラック樹脂(DEN-438、ダウ・ケミカル・カンパニー)2.5タの混合物を、透明な液体が得られるまで100°Cにおいて搅拌した。この液体をテフロン®シート製の型に移して、100%/1mmにおいて2時間脱気した。次いで、この液体を110°Cにおいて48時間加熱した。得られた光学的に透明の重合体フィルムは引張強さ18.3kg/cm²および破断伸び110%を有した。

以下、ペルフルオロポリエーテル単量体- $\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-\text{O}-\text{CF}_2\text{O}-$ のセグメントは「PPE」と略す。

例 2 2



(米国特許第3,810,874号明細書の例3によつて製造)9.9タと三量化触媒(トリヘキシレン

シヨア-A-2硬度: 70

酸素透過率: 190 Barrer

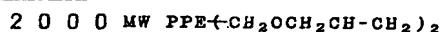
を有した。

例 2 4



第3,810,874号明細書の例8の操作によつて製造)4.8タとテトラフルオロエニレンジイソシアナート0.8タの混合物を80°Cにおいて2時間搅拌し、型に移し、次いで80°Cにおいて16時間、次いで125°Cにおいて24時間加熱した。得られた光学的に透明の、たわみ性重合体は引張強さ68.2kg/cm²および伸び850%を有し、しかもたわみ性コンタクトレンズとして用いるのに適していた。

例 2 5



(米国特許第3,810,874号明細書の例10によつて製造)5.0タと
($\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHCH}_2\text{CB}_r(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 触媒0.10タの

IC重合した。容易に成形されるたわみ性の、熱可塑性透明なポリイミドが得られた。

例 28

下記はテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体の分子量を連鎖延長により増大することを例示している。分子量2160を有するPPE(CO_2CH_3)₂（米国特許第4,094,911号明細書の式9）108.0タ（0.05モル）と1,3-ジアミノプロパン1.85タ（0.025モル）の混合物を、混合物の出がも早未反応ジアミンの存在を示さなくなるまで（15分から20分まで）機械的に振とうした。次いでエタノールアミン3.05タ（0.0500モル）を加えた。数時間振とう後、混合物の出はも早エタノールジアミンの存在を示さなかつた。このエタノールアミンで末端キャップし、連鎖延長したテレキーリックペルフルオロポリエーテル単量体のアクリレートは、次いで連鎖延長された単量体20.00タ、塩化アクリロイル1.01タ、およびトリエチルアミン2.24タを用いて、米国特許第4,094,911号

液体混合物を型に入れ、次いで90°Cにおいて30分加熱した。得られた透明な重合体はたわみ性コンタクトレンズとして用いるのに適し、しかも酸素透過率221Barrerを有した。

例 26

2000 MW PPE- $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCN}$)₂

（米国特許第3,810,874号明細書の例21によつて製造）の試料を型に入れ、次いで150°Cにおいて90分加熱し、次いで200°Cにおいて135分加熱した。得られた光学的に透明なフィルムは引張強さ42.3kg/cm²および伸び150%を有した。

例 27

当量114.0を有するPPE- CH_2NH_2)₂（米国特許第4,085,137号明細書の例18によつて製造）を、米国特許第4,080,519号明細書の第8欄に開示された操作によりジシクロ-(2,2,2)-オクタン-(7)-2,3,5,6-テトラカルボン酸の二無水物と4',4"-メチレンジフタル酸無水物の混合物の反応によつてポリイミド

明細書の例19のようく製造された。次いで、この連鎖延長された単量体4.00タ、メタクリル酸メチル0.49タ、N-ビニルビロリドン0.36タおよび2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.0200タの混合物を、R8太陽燈を用いて30分照射して例2におけるように重合した。得られた重合体は下記の性質を有し、しかもコンタクトレンズの製造に適していた。

引張強さ：105kg/cm²、モジュラス1680kg/cm²、伸び28%、および酸素透過率108Barrer。

代理人 渡 村 皓

外4名